

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-044027

(43)Date of publication of application : 16.02.2001

---

(51)Int.Cl.

H01F 10/24

C30B 29/28

---

(21)Application number : 11-218656

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 02.08.1999

(72)Inventor : OIDO ATSUSHI  
YAMAZAWA KAZUTO

---

(54) MAGNETIC GARNET SINGLE CRYSTAL AND FARADAY ROTATOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic garnet single crystal, where occurrence of crystal defect is suppressed and to provide a Faraday rotator improved in quenching ratio, related to a magnetic garnet single crystal and a Faraday rotator using it.

SOLUTION: A magnetic garnet single crystal is used, which is grown by a liquid-crystal epitaxial growth method and is represented by a general expression  $\text{BiaPbbA3-a-bFe5-c-dBcGedO12}$ . Where A is at least one kind of element selected from among Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu, B is at least one kind of element selected from among Ga, Al, Sc, Pt, and Si, and  $0 < a < 3.0$ ,  $0 < b \leq 2.0$ ,  $0 \leq c \leq 2.0$ ,  $0 < d \leq 2.0$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision 2003-11726 of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 25.06.2003

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-44027

(P2001-44027A)

(43) 公開日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(51) IntCl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 F 10/24

H 0 1 F 10/24

4 G 0 7 7

C 3 0 B 29/28

C 3 0 B 29/28

5 E 0 4 9

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平11-218656

(22) 出願日

平成11年8月2日 (1999.8.2)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 大井戸 敦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 山沢 和人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100101214

弁理士 森岡 正樹

Fターム(参考) 4G077 AA03 BC22 BC27 EC08 EC10

ED06 EH01 HA01 HA03

5E049 AB06 AB09 AC03 BA29

(54) 【発明の名称】 磁性ガーネット単結晶およびそれを用いたファラデー回転子

(57) 【要約】

【課題】本発明は、磁性ガーネット単結晶およびそれを用いたファラデー回転子に関し、結晶欠陥の発生を抑えた磁性ガーネット単結晶及び、消光比を向上させたファラデー回転子を提供することを目的とする。

【解決手段】液相エピタキシャル成長法により育成さ

れ、一般式  $\text{Bi}_a\text{Pb}_b\text{A}_{3-a-b}\text{Fe}_c\text{B}_d\text{Ge}_e\text{O}_{12}$

(式中のAは、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選択される少なくとも1種類の元素、BはGa、Al、Sc、Pt、Siから選択される少なくとも1種類の元素、a、b、c、dは各々、 $0 < a < 3.0$ 、 $0 < b \leq 2.0$ 、 $0 \leq c \leq 2.0$ 、 $0 < d \leq 2.0$ )で示される磁性ガーネット単結晶を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】液相エビタキシャル成長法により育成され、

一般式  $Bi_xPb_{1-x}A_{1-y}Fe_yB_zGe_dO_{10}$   
 (式中のAは、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選択される少なくとも1種類の元素、BはGa、Al、Sc、Pt、Siから選択される少なくとも1種類の元素、a、b、c、dは各々、 $0 < a < 3.0$ 、 $0 < b \leq 2.0$ 、 $0 \leq c \leq 2.0$ 、 $0 < d \leq 2.0$ )で示されることを特徴とする磁性ガーネット単結晶。

【請求項2】請求項1記載の磁性ガーネット単結晶であって、

膜厚が200 $\mu m$ 以上であることを特徴とする磁性ガーネット単結晶。

【請求項3】請求項1又は2に記載の磁性ガーネット単結晶で形成されることを特徴とするファラデー回転子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁性ガーネット単結晶およびそれを用いた磁気光学効果を利用するファラデー回転子に関する。磁性ガーネット単結晶を用いたファラデー回転子は、例えば光アイソレータ、光サーキュレータ、あるいは光アッテネータ等の磁気光学素子に用いられる。

## 【0002】

【従来の技術】半導体レーザを用いた光通信や光応用機器には、光アイソレータ、光サーキュレータあるいは光アッテネータが広く使われている。これらのデバイスに必須な素子の一つとしてファラデー回転子が挙げられる。ファラデー回転子にはYIG(イットリウム鉄ガーネット)単結晶、ビスマス(Bi)置換希土類鉄ガーネット単結晶が知られているが、現在では、液相エビタキシャル(LPE)法により形成されたビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を用いたファラデー回転子が主流になっている。

【0003】例えば、特公平6-46604号公報には、液相エビタキシャル成長法により育成され、一般式

$R_{1-x}Pb_xBi_yFe_zM_dO_{10}$  (Rは希土類元素及びそれと置換可能な元素の中から選ばれた少なくとも1種の成分、Mは鉄元素と置換可能な元素の中から選ばれた少なくとも1種の成分、aは0.01~0.2の数、bは0.5~2.0の数、cは0.01~2.0の数、dは0~1の数である)で示される組成を有し、且つ前記式中のMの一部として周期表IVA族及びIVB族に属するPb以外の四価元素を上記の一般式の原子比として0.01以上含有することを特徴とするビスマス置換希土類鉄ガーネットが記載されている。

【0004】上記公報に開示されているように、IV族元素を添加することにより、Bi置換希土類鉄ガーネッ

ト単結晶を液相エビタキシャル法で育成する際にPb<sup>++</sup>を消失させることができ、それによりBi置換希土類鉄ガーネット単結晶に光が透過する際の吸収損失を低減させることができるようになる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、特公平6-46604号公報に開示された実施例に示されているように、IV族元素として例えばTiO<sub>2</sub>を添加して液相エビタキシャル法により単結晶エビタキシャル膜を育成すると、得られたBi置換希土類鉄ガーネット単結晶エビタキシャル膜の光吸収損失を低減させる効果が認められる。ところが、得られるエビタキシャル膜の膜厚が約200 $\mu m$ 以上になった場合には、膜表面に多数の結晶欠陥が確認されるようになる。そのような結晶表面を研磨して無反射膜を形成し、光アイソレータ用のファラデー回転子を作製したところ、赤外線を用いた観察によりファラデー回転子の内部に多数の欠陥が確認され、また消光比も低下することが判明した。

【0006】特公平6-46604号公報に記載された発明は、Bi置換希土類鉄ガーネット単結晶エビタキシャル膜の光吸収損失低減を技術的課題としており、結晶欠陥の発生を抑えることや消光比を向上させるという課題に関しては何ら開示していない。Bi置換希土類鉄ガーネット単結晶エビタキシャル膜の結晶欠陥の発生を抑えることができれば、ファラデー回転子の消光比を向上させることができ、さらには、ファラデー回転子の消光比の向上により、光アイソレータを初めとする光通信用部品の性能を向上させることができるようになる。

【0007】本発明の目的は、結晶欠陥の発生を抑えた磁性ガーネット単結晶を提供することにある。また、本発明の目的は、消光比を向上させたファラデー回転子を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者達は、結晶欠陥を多数発生させることなく約200 $\mu m$ 以上の単結晶を得ること、及び光吸収低減を達成するための添加物を検討した。その結果、添加元素としてGeを用いると大きな効果があることを見出した。すなわち、GeO<sub>2</sub>を添加して、厚さ200 $\mu m$ 以上のBi置換希土類鉄ガーネット単結晶を育成したところ、エビタキシャル膜表面の結晶欠陥数は著しく少なくなり、その単結晶内部を赤外線を用いた偏光顕微鏡による観察を行っても結晶欠陥は認められず、また光吸収損失をほぼ零(ゼロ)にすることができた。

【0009】上記目的は、液相エビタキシャル成長法により育成され、一般式  $Bi_xPb_{1-x}A_{1-y}Fe_yB_zGe_dO_{10}$  (式中のAは、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選択される少なくとも1種類の元素、BはGa、Al、Sc、Pt、Siから選択される

少なくとも1種類の元素、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ は各々、 $0 < a < 3$ 、 $0 < b \leq 2$ 、 $0 < c \leq 2$ 、 $0 < d \leq 2$ 、 $0$ で示されることを特徴とする磁性ガーネット単結晶によって達成される。上記本発明の磁性ガーネット単結晶において、その膜厚が $200 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする。また上記目的は、本発明の磁性ガーネット単結晶で形成されることを特徴とするファラデー回転子によって達成される。

【0010】本発明の作用について以下に説明する。 $\text{Ti}^{++}$ や $\text{Ge}^{++}$ は、主にBi置換希土類鉄ガーネットの6配位のFeサイトの格子に置換される。しかし $\text{Ti}^{++}$ はイオン半径が6配位の $\text{Fe}^{++}$ より大きいのでBi置換希土類鉄ガーネットの格子に歪みが生じ、そのためエピタキシャル成長が進み膜厚が厚くなると格子の歪みが蓄積され、結晶欠陥が多数発生すると考えられる。 $\text{Ge}^{++}$ はイオン半径が6配位の $\text{Fe}^{++}$ よりも小さいためガーネットの格子に歪みは発生せず、エピタキシャル膜が厚くなっても結晶欠陥が発生しないと考えられる。この $\text{Ge}^{++}$ を添加した単結晶を用い波長 $1.13 \mu\text{m}$ および $1.55 \mu\text{m}$ の光でファラデー回転角 $45^\circ$ のファラデー回転子を作製すると結晶内部の欠陥は認められず、 $40 \text{ dB}$ 以下となるような消光比不良は発生しなくなった。そしてこのような添加物としての $\text{GeO}_2$ の効果は他のGe化合物を用いても同様な効果が期待できる。

【0011】また、本発明の磁性ガーネット単結晶において、 $a$ は磁性ガーネット中のBi量を表している。Bi量 $a$ はファラデー回転子の回転能( $\text{deg}/\mu\text{m}$ )を決める因子であり、Bi量 $a$ が大きいほどファラデー回転能は大きくなる。ファラデー回転子として用いる場合の磁性ガーネット単結晶の好適なBi量 $a$ は約 $0.6 \sim 1.5$ である。Bi量 $a$ が $0.6$ 以下ではファラデー回転能が小さくなりすぎ、 $1.5$ 以上ではガーネット以外の相の析出が起り磁性ガーネットの正常なエピタキシャル成長ができなくなる可能性がある。但し、現状において実験的にBi量 $a$ が $0.6$ 以下の磁性ガーネットも製造可能であり、また真空成膜の技術によればBi量 $a$ が $3.0$ の磁性ガーネットも得られている。従って、ファラデー回転子を作製するための磁性ガーネット単結晶のBi量 $a$ は、本発明においては $0 < a < 3.0$ に設定している。

【0012】 $b$ は磁性ガーネット中のPb量を表している。Pb量 $b$ が少なくとも $2.0$ 程度までのガーネットは焼結体の状態で存在が可能であるので、本発明においては $0 < b \leq 2.0$ に設定している。 $c$ は、CaやAlなどのFeに置換し得る非磁性元素の量を表している。非磁性元素量 $c$ が $2.0$ 程度を越えると磁性ガーネットはフェリ磁性体から常磁性体になるためファラデー回転能は著しく小さくなり回転子として使用できなくなる。従って、本発明では、非磁性元素量 $c$ を $0 \leq c \leq 2.0$ に設定している。 $d$ は、Geの量を表している。光吸収

損失を小さくするには2価の元素であるPb量と4価の元素であるGe量 $d$ をほぼ同量にする必要があるので、Ge量 $d$ はPb量と同様に $0 < d \leq 2.0$ に設定している。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態では、Geを含有する膜厚 $200 \mu\text{m}$ 以上のBi置換希土類鉄ガーネット単結晶膜をPbを含むフラックスから育成する。得られたBi置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を用い、光吸収損失が小さく、結晶欠陥が少なく消光比の高いファラデー回転子を安定して製造できる。

【0014】

【実施例】以下に、本発明に係る磁性ガーネット単結晶及びそれを用いたファラデー回転子の具体的な実施例として【実施例1】乃至【実施例3】について比較例とともに説明する。

【0015】【実施例1】P製のもつば内に、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (重量:  $6.747 \text{ g}$ )、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (重量:  $6.624 \text{ g}$ )、 $\text{B}_2\text{O}_3$  (重量:  $43.214 \text{ g}$ )、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (重量:  $144.84 \text{ g}$ )、 $\text{PbO}$  (重量:  $118.9.6 \text{ g}$ )、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (重量:  $826.4 \text{ g}$ )、 $\text{GeO}_2$  (重量:  $2.360 \text{ g}$ )の材料を充填して約 $1000^\circ\text{C}$ で融解して攪拌を行い均質化した後、 $120^\circ\text{C}/\text{h}$  (時間)で降温させ $820^\circ\text{C}$ の過飽和状態で温度の安定を取った。そして2インチφのサイズを有する(Ca、Mg、Zr)置換ガドリニウム・ガリウム・ガーネット (以下、GGGという)単結晶基板を $100$ 回転/分 (r.p.m.)で回転させながら磁性ガーネット単結晶膜をエピタキシャル成長させ膜厚 $495 \mu\text{m}$ の単結晶膜を得た。

【0016】この磁性ガーネット単結晶膜の表面は鏡面状態であり、表面の結晶欠陥数を評価すると2インチφの単結晶膜で結晶欠陥は12個確認され、単結晶膜に割れは生じなかった。蛍光X線法により得られた単結晶膜の組成を分析すると $\text{Bi}_{1.12}\text{Gd}_{1.12}\text{Yb}_{0.88}\text{Pb}_{0.88}\text{Fe}_{1.88}\text{Pt}_{0.88}\text{Ge}_{0.88}\text{O}_{12}$ であった。またこの磁性ガーネット単結晶膜を波長 $1.55 \mu\text{m}$ の光でファラデー回転角が $45^\circ$ となるように研磨加工し両面に無反射膜を付けて波長 $1.55 \mu\text{m}$ 用ファラデー回転子を作製した。

【0017】このファラデー回転子を $3 \text{ mm}$ 角に切断して内部結晶欠陥、ファラデー回転能、挿入損失、温度特性および消光比を評価すると、赤外線を用いた偏光顕微鏡観察では欠陥は認められず、膜厚は $400 \mu\text{m}$ でファラデー回転係数は $0.113 \text{ deg}/\mu\text{m}$ 、挿入損失は最大 $0.05 \text{ dB}$ で最小 $0.01 \text{ dB}$ 、温度特性は $0.067 \text{ deg}/^\circ\text{C}$ 、消光比は最大 $45.1 \text{ dB}$ で最小 $42.0 \text{ dB}$ の値が得られた (表1参照)。

【0018】

【表1】

	組成	欠陥数(個)	挿入損失(dB)	消光比(dB)
実施例1	$\text{Bi}_{1.12}\text{Gd}_{1.15}\text{Yb}_{0.89}\text{Pb}_{0.04}\text{Fe}_{4.96}\text{Pt}_{0.01}\text{Ge}_{0.03}\text{O}_{12}$	12	0.01~0.05	42.0~45.1
実施例2	$\text{Bi}_{0.80}\text{Tb}_{2.16}\text{Pb}_{0.04}\text{Fe}_{4.96}\text{Pt}_{0.01}\text{Ge}_{0.03}\text{O}_{12}$	15	0.02~0.05	42.8~45.8
実施例3	$\text{Bi}_{1.30}\text{Gd}_{0.90}\text{Yb}_{0.76}\text{Pb}_{0.04}\text{Fe}_{4.96}\text{Pt}_{0.01}\text{Ge}_{0.03}\text{O}_{12}$	10	0.01~0.03	43.1~45.5
比較例	$\text{Bi}_{1.30}\text{Gd}_{0.90}\text{Yb}_{0.76}\text{Pb}_{0.04}\text{Fe}_{4.96}\text{Pt}_{0.01}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_{12}$	166	0.02~0.04	36.9~38.9

表1 Bi置換希土類鉄ガーネット単結晶膜の組成と評価結果

【0019】[実施例2] Pt製るつばに、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (重量: 14.110g)、 $\text{B}_2\text{O}_3$  (重量: 46.45g)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (重量: 148.82g)、 $\text{PbO}$  (重量: 1054.4g)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (重量: 965.8g)、 $\text{GeO}_2$  (重量: 2.522g)を充填して約1000℃で融解して攪拌を行い均質化した後、120℃/hで降温させ833℃の過飽和状態で温度の安定を取った。そして2インチφのサイズを有する(Ca、Mg、Zr)置換GGG単結晶基板を100r.p.m.で回転させながら磁性ガーネット単結晶膜をエビタキシャル成長させ膜厚460μmの単結晶膜を得た。

【0020】この磁性ガーネット単結晶膜の表面は鏡面状態であり、表面の結晶欠陥数を評価すると、2インチφの単結晶膜で結晶欠陥は15個確認され単結晶膜に割れは生じなかった。蛍光X線法により得られた単結晶膜の組成を分析すると $\text{Bi}_{1.12}\text{Gd}_{1.15}\text{Yb}_{0.89}\text{Pb}_{0.04}\text{Fe}_{4.96}\text{Pt}_{0.01}\text{Ge}_{0.03}\text{O}_{12}$ であった。またこの磁性ガーネット単結晶膜を波長1.31μmの光でファラデー回転角が45degとなるように研磨加工し、両面に無反射膜を付けて波長1.31μm用ファラデー回転子を作製した。

【0021】このファラデー回転子を3mm角に切断して内部結晶欠陥、ファラデー回転能、挿入損失、温度特性および消光比を評価すると、赤外線を用いた偏光顕微鏡観察では欠陥は認められず、膜厚は352μmでファラデー回転係数は0.128deg/μm、挿入損失は最大0.05dBで最小0.02dB、温度特性は0.037deg/℃、消光比は最大45.8dBで最小42.8dBの値が得られた(表1参照)。

【0022】[実施例3] Pt製るつばに $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (重量: 8.434g)、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (重量: 5.300g)、 $\text{B}_2\text{O}_3$  (重量: 43.214g)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (重量: 144.84g)、 $\text{PbO}$  (重量: 1189.6g)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (重量: 826.4g)、 $\text{GeO}_2$  (重量: 2.360g)の材料を充填して約1000℃で融解して攪拌を行い均質化した後、120℃/hで降温させ804℃の過飽和状態で温度の安定を取った。そして2インチφのサイズを有する(Ca、Mg、Zr)置換GGG単結晶基板を100r.p.m.で回転させながら磁性ガーネット単結晶膜をエビタキシャル成長させ膜厚350μmの単結晶膜を得た。

【0023】この磁性ガーネット単結晶膜の表面は鏡面状態であり、表面の結晶欠陥数を評価すると、2インチ

φの単結晶膜で結晶欠陥は10個確認され単結晶膜に割れは生じなかった。蛍光X線法により得られた単結晶膜の組成を分析すると $\text{Bi}_{1.30}\text{Gd}_{0.90}\text{Yb}_{0.76}\text{Pb}_{0.04}\text{Fe}_{4.96}\text{Pt}_{0.01}\text{Ge}_{0.03}\text{O}_{12}$ であった。またこの磁性ガーネット単結晶膜を波長1.31μmの光でファラデー回転角が45degとなるように研磨加工し両面に無反射膜を付けて波長1.31μm用ファラデー回転子を作製した。

【0024】このファラデー回転子を3mm角に切断して内部結晶欠陥、ファラデー回転能、挿入損失、温度特性および消光比を評価すると、赤外線を用いた偏光顕微鏡観察では欠陥は認められず、膜厚は200μmでファラデー回転係数は0.225deg/μm、挿入損失は最大0.03dBで最小0.01dB、温度特性は0.063deg/℃、消光比は最大45.5dBで最小43.1dBの値が得られた(表1参照)。

【0025】[比較例] Pt製るつばに $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (重量: 8.434g)、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (重量: 5.300g)、 $\text{B}_2\text{O}_3$  (重量: 43.214g)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (重量: 144.84g)、 $\text{PbO}$  (重量: 1189.6g)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (重量: 826.4g)、 $\text{TiO}_2$  (重量: 1.810g)の材料を充填して約1000℃で融解して攪拌を行い均質化した後、120℃/hで降温させ804℃の過飽和状態で温度の安定を取った。そして2インチφのサイズの(Ca、Mg、Zr)置換GGG単結晶基板を100r.p.m.で回転させながら磁性ガーネット単結晶膜をエビタキシャル成長させ膜厚355μmの単結晶膜を得た。

【0026】この磁性ガーネット単結晶膜の表面はにっており、表面の結晶欠陥数を評価すると、2インチφの単結晶膜で結晶欠陥は166個確認され単結晶膜に割れは生じなかった。蛍光X線法により得られた単結晶膜の組成を分析すると $\text{Bi}_{1.30}\text{Gd}_{0.90}\text{Yb}_{0.76}\text{Pb}_{0.04}\text{Fe}_{4.96}\text{Pt}_{0.01}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_{12}$ であった。またこの磁性ガーネット単結晶膜を波長1.31μmの光でファラデー回転角が45degとなるように研磨加工し、両面に無反射膜を付けて波長1.31μm用ファラデー回転子を作製した。

【0027】このファラデー回転子を3mm角に切断して内部結晶欠陥、ファラデー回転係数、挿入損失、温度特性および消光比を評価したところ、赤外線を用いた偏光顕微鏡観察により1~2個の欠陥が認められ、膜厚200μmでファラデー回転係数は0.225deg/μm、挿入損失は最大0.04dBで最小0.02dB、温度特性は0.063deg/℃、消光比は最大38.

9 dBで最小36.9 dBであった(表1参照)。

【0028】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、光吸収損

失が小さいだけでなく結晶欠陥の少ない磁性ガーネット単結晶を得ることができる。また、消光比の高いファラデー回転子を安定して得ることができるようになる。